

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41770

(43)公開日 平成6年(1994)2月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 1/24		8414-4K		
H 0 1 L 21/304	3 4 1 L	8728-4M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-220622

(22)出願日 平成4年(1992)7月27日

(71)出願人 000002853

ダイキン工業株式会社
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号
梅田センタービル

(72)発明者 毛塚 健彦

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 丸山 茂

大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内

(74)代理人 弁理士 田村 巖

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 シリコンウエハ表面の処理方法

(57)【要約】

【目的】 シリコンウエハ表面を洗浄処理又はエツチング処理する方法において、シリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止するシリコンウエハ表面の処理方法を提供する。

【構成】 フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水、酢酸、フッ化アンモニウム、リン酸の少なくとも1種を含む処理液によりシリコンウエハ表面を洗浄処理又はエツチング処理する方法において、該処理液に界面活性剤を添加して該処理液中の微粒子のゼータ電位を+30mV以下に維持し、その処理液により処理してシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止する上記処理方法。

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水、酢酸、フッ化アンモニウム、リン酸の少なくとも1種を含む処理液によりシリコンウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理する方法において、該処理液に界面活性剤を添加して該処理液中の微粒子のゼータ電位を+30mV以下に維持し、その処理液により処理してシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止する上記処理方法。

【請求項2】 界面活性剤が、親水基が一般式 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ (M は水素、金属原子、アンモニウム基を示す) であるそれぞれカルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型のアニオン系界面活性剤である請求項1の処理方法。

【請求項3】 界面活性剤が、親水基が一般式 $-R'$ (CH_2CH_2O) $_qR$ 又は $-R'O$ (CH_2CH_2O) $_qR$ (R は水素、アルキル基、 R' は水素がフッ素で置換されていることのある炭化水素基、 q は0~20を示す) であるポリエチレングリコール型の非イオン系界面活性剤である請求項1の処理方法。

【請求項4】 界面活性剤の添加量が処理液に対して0.0001~5重量%の範囲である請求項1の処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はシリコンウエハ表面の処理方法、更に詳しくはシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止するシリコンウエハ表面の処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 シリコン単結晶からなる半導体基板(ウエハ)上にLSIを形成する半導体集積回路装置の製造工程では、基板表面の酸化膜(SiO_2)をバターンングしたり、熱処理工程で基板表面に形成される自然酸化膜を除去したりする際に、フッ酸(HF)水溶液を用いたウェットエッチング処理が行われる。またSi表面のエッチング処理にはフッ酸(HF)-硝酸(HNO_3)あるいは、フッ酸(HF)-硝酸(HNO_3)-酢酸(CH_3COOH)を加えたもので処理が行われる。また配線形成工程などで基板の表面に付着した金属イオンなどを除去する際には、塩酸(HCl)-過酸化水素(H_2O_2)水溶液あるいはフッ酸(HF)-過酸化水素(H_2O_2)水溶液を用いたウェット洗浄処理が行われる。これらのウェット洗浄処理においては、上記酸化膜や金属イオンなどを除去した後の活性な基板の表面に異物が付着するのを防止するため、エッチング液又は洗浄液を循環濾過させるなど、エッチング液又は洗浄液の清浄度を保つ工夫が必要となる。

【0003】 ところが集積回路の微細化に伴い、上記エッチング液又は洗浄液にはさらに高い清浄度が求められているにもかかわらず、ウエハプロセスの増加やウエハ

の大口径化により、エッチング処理槽に持ち込まれる異物はむしろ増加する傾向にある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的はシリコンウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理する方法において、シリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止するシリコンウエハ表面の処理方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明はフッ化水素酸、塩酸、硝酸、過酸化水素水、酢酸、フッ化アンモニウム、リン酸の少なくとも1種を含む処理液によりシリコンウエハ表面を洗浄処理又はエッチング処理する方法において、該処理液に界面活性剤を添加して該処理液中の微粒子のゼータ電位を+30mV以下に維持し、その処理液により処理してシリコンウエハ表面の微粒子による汚染を防止する上記処理方法に係る。

【0006】 本発明者らは従来の洗浄用薬液、エッチング用薬液にある種の界面活性剤を少量加えるとウエハ表面に付着する異物微粒子を減少させることができることを見出した。

【0007】 本発明では上記処理液として界面活性剤を添加した処理液を使用し、その際処理液中の微粒子のゼータ電位を+30mV以下に維持することを特徴とする。

【0008】 本発明で用いられる界面活性剤としてはアニオン系、カチオン系、非イオン系の各種のものを例示できるが、特にアニオン系、非イオン系の界面活性剤が好ましい。

【0009】 アニオン系界面活性剤としては、親水基が一般式 $-COOM$ 、 $-SO_3M$ 、 $-OSO_3M$ (M は水素、金属原子、アンモニウム基を示す) であるそれぞれカルボン酸型、スルホン酸型、硫酸エステル型の界面活性剤が好ましい。具体的には下記のものが挙げられる。

【0010】 CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 $COOH$ 、 $(CF_2)_n$ 、 $CF(CF_2)_n$ 、 $COOH$ 、 HCF_2 、 $(CF_2)_n$ 、 $COOH$ 、 CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 $(CH_2)_n$ 、 $COOH$ 、 CF_3 、 $(CF_2)_n$ 、 $CF=CH$ 、 $(CH_2)_n$ 、 $COOH$ 、 Cl 、 $(CF_2CFCF_2)_p$ 、 CF_2COOH

【ただし、 n は2~17、 m は1~2、 p は1~9の数である。】

【0011】 及び、これらのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、第一、第二又は第三アミン塩

【0012】 $C_nH_{2n+1}SO_3M$ 、 $C_nH_{2n+1}O(CH_2CH_2O)_mSO_3M$ 又は $C_nH_{2n+1}-Ph-SO_3M$ (M は上記と同じ、 Ph はフェニレン基、 n は5~20、 m は0~20)

【0013】 これらの具体例としては $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$ 、 $C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_4SO_3Na$ 、 $C_9F_{19}PhSO_3Na$ 、 $C_9F_{19}OPhSO_3Na$ 、 RC

$H=CH(CH_2)_qSO_3Na$, $C_{12}H_{25}OSO_3Na$
 【0014】非イオン系界面活性剤としては、親水基が一般式 $-R'(CH_2CH_2O)_qR$ 又は $-R'O(CH_2CH_2O)_qR$ (R は水素、炭素数1~10のアルキル基、 R' は水素がフッ素で置換されていることのある炭素数1~20の炭化水素基、 q は0~20を示す。)であるポリエチレングリコール型の界面活性剤が好ましい。具体的には下記のものが挙げられる。

【0015】 $C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_rCH_3$ ($r=2\sim30$)、 $C_9H_{19}Ph(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_9H$ 、 $C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_9H$ 、 $C_9H_{19}PhO(CH_2CH_2O)_{10}H$ 、 $C_9H_{19}Ph(CH_2CH_2O)_{10}H$ (Ph はフェニル基)

【0016】本発明では界面活性剤の添加量は処理液に対して0.0001~5重量%、特に0.01~0.1重量%の範囲で用いるのが好ましい。

【0017】本発明において処理液中の微粒子のゼータ電位(と電位)は、市販のゼータ電位測定装置を用いて行う*

*ことができる。

【0018】

【実施例】以下に実施例及び比較例を挙げて説明する。

【0019】実施例1~11及び比較例1~4

4インチシリコンウエハの自然酸化膜を0.5%HF水溶液で除去し、超純水でリンスした。これを0.5%のHF水溶液に標準微粒子として粒径約0.6 μm のポリスチレンラテックスを微粒子数が $10^4\sim10^7$ 個/mlになるように添加し、さらに表1に示す各種の界面活性剤を添加して調合した処理液の中に10分間浸漬した。その後超純水でリンスし乾燥した後、レーザー表面検査装置を使ってシリコンウエハ表面に付着した微粒子数を測定した。結果を表1に示す。又、実施例と同様の操作で調製した比較処理液での比較例の結果も表1に示す。表2の付着粒子数は各2枚ずつのシリコンウエハを処理し、各々の付着粒子数を記載した。

【0020】

【表1】

	界面活性剤		ζ 電位 (mV)	付着粒子数		
	種 類	濃度		①	②	
実 施 例	1	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	10	-12	6587	8239
	2	同 上	30	-30	2537	1786
	3	同 上	50	-65	297	213
	4	同 上	200	-65	462	294
	5	$C_7F_{15}COONH_4$	200	-62	990	580
	6	$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	200	-64	3737	4618
	7	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	50	+ 4	6932	7344
	8	同 上	100	-32	2665	5940
	9	同 上	200	-52	924	2787
	10	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	+27	4426	6185
比 較 例	1	添加なし	-	+39	7938	10000以上
	2	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	+40	9135	10000以上
	3	$C_{12}H_{25}N(CH_3)_2$	200	+40	8637	10000以上
	4	$[C_{12}H_{25}N(CH_3)_3]Cl$	200	+79	9248	10000以上
	5	$C_{12}H_{25}N(CH_2CH_2OH)_2$	200	+78	9387	9832

【0021】実施例12~14及び比較例5~6

HF水溶液と HNO_3 水溶液を混合し、HF 1%及びの
 HNO_3 5%を含む混合液を調製し、これを処理液と

し、これに表2に示す界面活性剤を添加して、他は実施例1と同様にして付着粒子数を測定した。

【0022】

【表2】

	界面活性剤		付着粒子数	
	種 類	濃度	①	②
実施例				
12	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	200	445	1357
13	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	200	4867	5513
14	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	2540	4093
比較例				
5	添加なし	—	9343	10000以上
6	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	10000以上	10000以上

【0023】実施例15～17及び比較例7～8

* 子数を測定した。

5.3% HCl 水溶液を処理液とし、これに表3に示す界

【0024】

面活性剤を添加して、他は実施例1と同様にして付着粒*

【表3】

	界面活性剤		付着粒子数	
	種 類	濃度	①	②
実施例				
15	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	200	2768	2526
16	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	200	1974	5603
17	$C_9H_{19}C_6H_4(CH_2CH_2O)_{10}H$	200	3319	3812
比較例				
7	添加なし	—	10000以上	10000以上
8	$C_{12}H_{25}NH_2$	200	10000以上	10000以上

【0025】実施例18～19及び比較例9～10

各種界面活性剤を200ppmになるように添加したHCl水溶液 (pHは0.5% HF 水溶液と同じ約3.3) に、上記実施例1で用いたのと同じポリスチレンラテックスを添加

し、ラテックス粒子の電位を測定した。結果を表4に示す。

【0026】

【表4】

	界面活性剤		ζ 電位
	構造式	種類	(mV)
実施例			
18	$C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_2SO_3Na$	アニオン系スルホン酸塩	-65
19	$C_9F_{17}O(CH_2CH_2O)_nCH_3$	ノニオン系ポリエチレン グリコール型	-52
比較例			
9	添加なし		+39
10	$C_{12}H_{25}NH_2$	カチオン系アミン型	+40

【0027】

【発明の効果】本発明におけるシリコン半導体ウエハ表面の微粒子汚染防止方法は半導体素子の微細化、高集積化に対応して、洗浄もしくはエッチングを湿式で行う場合極めて有効なものである。又、洗浄槽、エッチング槽*20

*の循環濾過において、循環濾過回数を減らす、あるいは、なくすこともでき得る可能性がある。また、ウエハ表面に付着する微粒子数が、本発明の処理液を使用することで減少することになるので歩留まりが向上する。

フロントページの続き

(72)発明者 板野 充司
大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内

(72)発明者 久保 元伸
大阪府摂津市西一津屋1-1 ダイキン工
業株式会社淀川製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.